

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 026 185 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.08.2000 Patentblatt 2000/32

(51) Int. Cl.⁷: **C08G 18/00**, **C08G 18/32**,
C08G 83/00

(21) Anmeldenummer: 00101039.6

(22) Anmeldetag: 20.01.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 04.02.1999 DE 19904444

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Bruchmann, Bernd, Dr.
67251 Freinsheim (DE)
- Ehe, Ulrike
67245 Lambshelm (DE)
- Wingerter, Frank
67063 Ludwigshafen (DE)
- Stiefenhöfer, Konrad
67280 Ebertsheim (DE)
- Treuling, Ulrich, Dr.
64625 Bensheim (DE)

(54) **Dendrimere und hochverzweigte Polyurethane**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von dendrimeren oder hochverzweigten Polyurethanen durch Umsetzung von Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reaktionspartner funktionelle Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität aufweist und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß bei jedem Reaktionsschritt jeweils nur bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren.

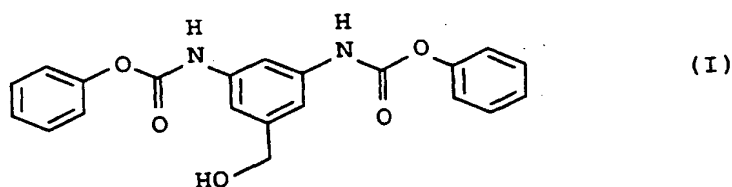
EP 1 026 185 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft dendrimere und hochverzweigte Polyurethane, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

[0002] Dendrimere, Arborole, Starburst Polymers und Hyperbranched Polymers sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich durch eine verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Diese Strukturen sind für viele Klassen von polymeren Verbindungen, beispielsweise für Polyamine, Polyamide, Polyether, Polyester, Polyphenylene oder Polysiloxane in verschiedenen Varianten beschrieben. Eine umfassende Übersicht über dieses Gebiet wird beispielsweise in E. Malmström und A. Hult, J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., 1997, C 37(3), 555-579 und in Dendritic Molecules, R. Newkome, C.N. Moorefield und F. Vögtle, Verlag Chemie, Weinheim 1996, gegeben.

[0003] Dendrimere und hochverzweigte Polyurethane besitzen in der Literatur derzeit nur eine geringe Bedeutung. Die Herstellung derartiger Verbindungen wird beispielsweise beschrieben in R. Spindler und J. M. J. Frechet, Macromolecules 1992, 4809 - 4813. In dem dort beschriebenen Verfahren werden hochverzweigte Polyurethane hergestellt durch intermolekulare Polyadditionsreaktion von Monomeren der allgemeinen Formel (I)



[0004] Dieses Monomer, das als mit Phenol verkappter 3,5-Diisocyanatobenzylalkohol anzusehen ist, wird in einer vierstufigen Reaktion aus 3, 5-Dinitrobenzylalkohol mittels verschiedener Schutzgruppentechniken hergestellt. Bei Erwärmung spaltet sich Phenol ab und die Polyaddition der Monomeren (I) miteinander beginnt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß das Monomer (I) nicht kommerziell zugänglich und die Herstellung der beschriebenen hochverzweigten Polyurethane somit sehr kostspielig ist, und daß die erforderliche Abspaltung von Phenol toxikologische und arbeitsplatzhygienische Probleme mit sich bringt.

[0005] A. Kumar und S. Ramakrishnan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 1453, beschreiben die Herstellung von hochverzweigten Polyurethanen über eine Eintopf-Synthese. Dabei wird zunächst ein Dihydroxybenzoylazid erzeugt, das thermisch unter Abspaltung von Stickstoff intermolekular polymerisiert. Auch das in diesem Verfahren beschriebene Monomer ist nicht kommerziell zugänglich und die Phenylurethane sind thermisch instabil, was die mögliche Verwendung der Produkte einschränkt. Darüber hinaus sind Azide schwierig herzustellen und zu handhaben.

[0006] In R. Spindler und J. M. J. Frechet, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1993, 913, wird eine Synthese von strukturell einheitlichen Polyurethanen beschrieben, bei der ausgehend von einem Diisocyanatobenzylchlorid und einem geschützten 3,5-Dihydroxybenzylalkohol Dendrimer-Äste aufgebaut und an einen multifunktionellen Alkohol als Kern angekoppelt werden. Auch die hier beschriebenen Monomere sind nicht kommerziell zugänglich, und die Herstellung der Dendrimere ist damit kostspielig.

[0007] R. T. Taylor und U. Puapalboon, Tetrahedron Lett. 39 (1998) 8005, beschreiben eine Dendrimer-Synthese über eine Curtius-Reaktion. Dabei werden zunächst aus aromatischen Phenoldicarbonsäuren über Behandlung mit Alkohol und Diphenylphosphorylazid unter Anwendung von Schutzgruppentechniken dendritische Urethan-Äste erzeugt, die konvergent an ein Triurethan aus Benzoltricarbonsäure angekoppelt werden. Die Nachteile dieses Verfahrens sind die bereits oben genannten.

[0008] In WO 97/02304 wird ein Verfahren zur Herstellung von dendrimeren und hochverzweigten Polyurethanen beschrieben, bei dem in der Polyurethanchemie übliche Verbindungen als Ausgangsprodukte eingesetzt werden. Als beschriebene, bei dem in der Polyurethanchemie übliche Verbindungen als Ausgangsprodukte eingesetzt werden. Als lendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI) eingesetzt. Als Polyolkomponente kommen beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan (TMP) oder Pentaerythrit zum Einsatz. Zur Herstellung der Dendrimere werden in einem ersten Reaktionsschritt Monomere erzeugt, die eine NCO-Gruppe und zwei geschützte OH-Gruppen aufweisen. Nach Anlagerung dieser Monomere an ein OH- oder NH-Gruppen tragendes Startermolekül und Entschützung der OH-Gruppen werden Polyurethan-Polyole erhalten, die durch divergenten (schalenförmigen) Aufbau zu dendrimeren Strukturen wachsen. Durch Modifikation dieses Reaktionsschemas lassen sich die Dendrimere auch nach der konvergenten Methode, das heißt Erzeugung der dendrimeren Äste und anschließende Ankopplung an einen Kern, herstellen. Mittels einer intermolekularen Reaktion lassen sich aus den genannten Monomeren auch hochverzweigte Polyurethane herstellen. Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens ist in der Anwendung der Schutzgruppen-

Chemie zu sehen. Die Einführung und Abspaltung der Schutzgruppen macht dieses Verfahren umständlich und kostspielig.

[0009] Aufgabe der Erfindung war es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von dendrimeren und hochverzweigten Polyurethanen zu entwickeln, das mit leicht zugänglichen Rohstoffen durchgeführt werden kann und das insbesondere unter Verzicht auf den Einbau von Schutzgruppen durchgeführt werden kann.

[0010] Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, indem die Unterschiede in der Reaktivität der Isocyanatgruppen von Di- oder Polyisocyanaten beziehungsweise der funktionellen Gruppen in den mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen ausgenutzt werden, um einen selektiven Aufbau der Polymere zu steuern.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von dendrimeren oder hochverzweigten Polyurethanen durch Umsetzung von Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reaktionspartner funktionelle Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität aufweist und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß bei jedem Reaktionsschritt jeweils bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren.

[0012] Zumeist reagieren die jeweils reaktivsten Gruppen der Monomere miteinander beziehungsweise die reaktivsten Gruppen der Monomere mit den Endgruppen der Dendrimere.

[0013] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren hergestellten dendrimeren und hochverzweigten Polyurethane.

[0014] Unter dendrimeren Polyurethanen werden im Rahmen dieser Erfindung Makromoleküle mit Urethangruppen verstanden, die strukturell und molekular einheitlich sind und, ausgehend von einem Kernmolekül, verzweigte Molekülketten aufweisen. Im Rahmen dieser Erfindung fallen auch die verzweigten Molekülketten selbst unter den Begriff dendrimere Polyurethane.

[0015] Unter hochverzweigten Polyurethanen werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Urethangruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Moleküle aufweisen.

[0016] Bevorzugte Di- und/oder Polyisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind beispielsweise aromatische Isocyanate, wie 2,4-Tolylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4-Diphenylmethandiisocyanat (2,4-MDI), Triisocyanatotoluol, oder aliphatische Isocyanate, wie Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylenendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexyldiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

[0017] Weiterhin sind Isocyanate bevorzugt, deren NCO-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Erstaddition eines Alkohols oder Amins an einer NCO-Gruppe ein Reaktivitätsabfall bei der zweiten NCO-Gruppe induzieren läßt. Beispiele dafür sind Isocyanate, deren NCO-Gruppen über ein elektronisches System gekoppelt sind, z.B. 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1, 5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylendiisocyanat, Tolidindiisocyanat oder 2, 6-Tolylendiisocyanat.

[0018] Natürlich können auch Mischungen der genannten Isocyanate verwendet werden.

[0019] Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen werden vorzugsweise di-, tri- oder tetrafunktionelle Verbindungen eingesetzt, deren funktionelle Gruppen gegenüber NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind Verbindungen mit mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Hydroxylgruppe, mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Mercaptogruppe, besonders bevorzugt mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Aminogruppe im Molekül, insbesondere Aminoalkohole, Aminodiole und Aminotriole, da die Reaktivität der Aminogruppe gegenüber der Hydroxylgruppe bei der Umsetzung mit Isocyanat deutlich höher ist.

[0020] Beispiele für die genannten Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen sind Propylenglykol, Glycerin, Mercaptoethanol, Ethanolamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, Ethanolpropanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, 2-Amino-1, 3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1, 3-propandiol oder Tris (hydroxymethyl)-aminomethan.

[0021] Weiterhin sind auch Mischungen der genannten Verbindungen einsetzbar.

[0022] Um bei der Herstellung der dendrimeren Polyurethane genau definierte Strukturen zu erhalten, ist es notwendig, jeweils mindestens so viele Monomere zuzusetzen, daß jede freie funktionelle Gruppe des Polymeren abreagieren kann. Zu Beginn der Reaktion wird zumeist ein multifunktionelles Molekül, das als Startmolekül oder Initiatorkern bezeichnet wird, vorgelegt, an dessen funktionelle Gruppen je ein mit dieser funktionellen Gruppe reaktives Molekül angelagert wird. Danach erfolgt, falls erforderlich, die Abtrennung der nicht umgesetzten Monomere und eine Reinigung des Zwischenproduktes. Danach wird an jede freie funktionelle Gruppe des Zwischenproduktes wiederum je ein multifunktionelles Monomer angelagert, danach, soweit erforderlich, die Abtrennung der überschüssigen Monomeren und eine Reinigung durchgeführt, und so weiter verfahren, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht

ist bzw. aus sterischen Gründen eine Anlagerung von weiteren Monomeren nicht mehr möglich ist. Die einzelnen Zwischenstufen werden auch als Generationen bezeichnet, wobei das durch Anlagerung von Monomeren an das Startmolekül entstandene Zwischenprodukt als nullte Generation, das nächste Zwischenprodukt als erste Generation, und so fort, bezeichnet wird. Auf Grund der unterschiedlichen Reaktivität der funktionellen Gruppen der eingesetzten Monomere ist gewährleistet, daß jeweils die reaktivsten funktionellen Gruppe mit den Endgruppen der Dendrimerketten reagieren und die weniger reaktiven funktionellen Gruppen der Monomere die funktionellen Endgruppen der nächsten Generation der dendrimere Polyurethane bilden.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Herstellung der dendrimere Polyurethane, indem man 1 Mol eines Diisocyanates mit zwei Mol eines Aminodiols zur nullten Generation des dendrimere Polyurethans umsetzt. Die Temperatur bei der Umsetzung sollte dabei möglichst niedrig, vorzugsweise im Bereich zwischen -10 bis 30 °C, liegen. In diesem Temperaturbereich erfolgt eine praktisch vollständige Unterdrückung der Urethanbildungsreaktion, und die NCO-Gruppen des Isocyanates reagieren ausschließlich mit der Aminogruppe des Aminodiols. Im nächsten Reaktionsschritt reagieren die freien Hydroxylgruppen des addierten Aminodiols bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise im Bereich zwischen 30 und 80 °C, selektiv mit der reaktiveren NCO-Gruppe des zugesetzten Isocyanats. Das resultierende dendrimere Polyurethan der ersten Generation besitzt als funktionelle Endgruppen die reaktionsfähigeren NCO-Gruppen des zugesetzten Isocyanats. Diese werden wiederum, wie bei der Herstellung der nullten Generation des dendrimere Polyurethans, bei niedriger Temperatur mit dem Aminodiol umgesetzt, und so fort. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Lösungsmitteln ohne oder in Anwesenheit eines Urethanbildungskatalysators durchgeführt werden. Zwischen den Reaktionsstufen kann, soweit erforderlich, eine Abtrennung überschüssiger Monomere und/oder ein Reinigungsschritt erfolgen.

[0024] Auf diese Weise können dendrimere Polyurethane erzeugt werden, die bei jeder Generation ihre Funktionalität verdoppeln.

[0025] In analoger Weise können auch drei- und höherfunktionelle Isocyanate und Verbindungen mit vier oder mehr mit Isocyanaten reaktiven funktionellen Gruppen umgesetzt werden.

[0026] Zur Herstellung der hochverzweigten Polyurethane wird vorzugsweise zunächst ein Mol eines Diisocyanats mit einem Mol einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, vorzugsweise eines Aminodiols wie oben beschrieben, zu einer Verbindung umgesetzt, die sowohl freie Isocyanatgruppen als auch freie mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, vorzugsweise Hydroxylgruppen, enthält. Durch Erwärmung und/oder Katalysatorzugabe kann dieses Molekül intermolekular zu einem hochverzweigten Polyurethan reagieren. Die Reaktion kann, falls erforderlich, durch Zugabe einer monofunktionellen Verbindung oder durch weiteren Zusatz einer der beiden Reaktionspartner beendet werden. Die Reaktion kann jedoch auch bis zur vollständigen Abreaktion des Startmoleküls zur Erreichung sehr hochmolekularen Strukturen geführt werden.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Herstellung der hochverzweigten Polyurethane auch erfolgen, indem man zunächst ein Mol Diisocyanat mit zwei Mol Dialkanolamin reagieren läßt und zu diesem Reaktionsprodukt, einer tetrafunktionellen Verbindung mit einheitlicher Reaktivität, ein Mol Diisocyanat mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen hinzufügt. Bei dieser Umsetzung entsteht ebenfalls ein hochverzweigtes Polyurethan.

[0028] Falls erforderlich, lassen sich die funktionellen Gruppen der dendrimere oder der hochverzweigten Polyurethane modifizieren oder inertisieren. So lassen sich NCO-terminierte Polymere beispielsweise mit Fettalkoholen, Fettaminen oder Acrylatgruppen enthaltenden Monoalkoholen, wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat ganz oder teilweise umsetzen. Hydroxylterminierte Polymere lassen sich beispielsweise durch Umsetzung mit Monocarbonsäuren, beispielsweise Fettsäuren, oder Monoisocyanaten inertisieren und/oder durch Acrylsäuren funktionalisieren. Durch Addition von Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid lassen sie sich kettenverlängern.

[0029] Durch Addition ionischer Verbindungen an die NCO-Gruppen oder an die mit NCO-Gruppen reaktiven Gruppen lassen sich auch wasserlösliche dendrimere oder hochverzweigte Strukturen erhalten. Die Umsetzung kann dabei jeweils ohne Lösungsmittel, vorzugsweise jedoch in Lösung erfolgen. Als Lösungsmittel sind alle bei Umsetzungstemperatur flüssigen, gegenüber den Monomeren und den Endprodukten inerten Verbindungen geeignet. Der Einsatz der erfindungsgemäßen dendrimere und hochverzweigten Polyurethane erfolgt beispielsweise als Vernetzer für Polyurethansysteme oder als Baustein für andere Polyadditions- oder Polykondensationspolymere. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind in ihrem Einsatz als Phaservermittler, Rheologiehilfsmittel, Thixotropiermittel, Nukleierungsreagenzien oder als Wirkstoff- oder Katalysatorträger zu sehen.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, dendrimere und hochverzweigte Polyurethane aus gut zugänglichen Polyurethan-Rohstoffen auf einfachem Wege, insbesondere unter Verzicht auf die aufwendige Einführung von Schutzgruppen, herzustellen.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren soll an den folgenden Beispielen näher erläutert werden.

[0032] Beispiel 1 - Herstellung eines dendrimere Polyurethans

1a) Herstellung des NCO-funktionellen Startmoleküls

1 Mol 2,4-TDI wurden in 500 ml getrocknetem Toluol gelöst. Bei einer Temperatur von 20 °C wurden im Laufe einer Stunde 0,33 Mol Hexandiol, gelöst in 50 ml getrocknetem Tetrahydrofuran (THF), zugetropft. Nach Ende der Dosierung ließ man die Reaktionsmischung eine Stunde nachreagieren. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit Toluol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Umsetzungsprodukt hatte eine NCO-Funktionalität von 2 und wies folgende Parameter auf:

Ausbeute:	80%
Schmelzpunkt:	134 °C
NCO-Gehalt:	18,0 Gew.-%
Molmasse:	466,5 g/mol

1b) Herstellung der ersten Generation des dendrimeren Polyurethans (Hydroxylfunktionell)

0,2 Mol Diethanolamin wurden in 200 ml trockenem THF vorgelegt. Bei 20 °C wurden 0,1 Mol des Startermoleküls aus Beispiel 1a, gelöst in 400 ml trockenem THF, innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch drei Stunden gerührt und der Ansatz danach über Nacht stehen gelassen. Der entstandene weiße Feststoff wurde abgesaugt, mit THF gewaschen und bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Das Umsetzungsprodukt hatte eine Hydroxylfunktionalität von 4 und wies folgende Parameter auf:

Ausbeute:	70 %
Schmelzpunkt:	155 °C
Molmasse:	678,8 g/mol

1c) Herstellung der ersten Generation des dendrimeren Polyurethans (NCO-funktionell)

0,4 Mol 2,4-TDI wurden in 100 ml trockenem N-Methylpyrrolidon (NMP) vorgelegt und bei 20 °C 0,1 Mol des Produkts aus Beispiel 1b), gelöst in 500 ml THF, innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis eine klare Lösung vorlag, und danach das THF am Rotationsverdampfer entfernt. Der NMP-haltige Rückstand wurde in 100 ml Diethylether aufgenommen, verrieben und der entstandene Feststoff nochmals mit 100 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wurde er im Vakuum bei 80 °C getrocknet. Das Umsetzungsprodukt hatte eine NCO-Funktionalität von 4 und wies folgende Parameter auf:

Ausbeute:	95 %
Erweichungspunkt:	57 °C
NCO-Gehalt:	12,2 Gew.-%
Molmasse:	1373, 4 g/mol

1d) Herstellung der zweiten Generation des dendrimeren Polyurethans (Hydroxylfunktionell)

0,4 Mol Diethanolamin wurden in 300 ml trockenem THF vorgelegt und bei 20 °C 0,1 Mol des Produkts aus Beispiel 1c), gelöst in 600 ml THF, innerhalb von einer Stunde zugetropft. Das Reaktionsprodukt fiel sofort aus. Die Reaktionsmischung wurde noch eine Stunde gerührt und das überstehende THF dekantiert. Das verbleibende Produkt wurde mit 500 ml heißem THF aufgeköcht und die überstehende Lösung verworfen. Das entstandene Produkt wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet. Die Molmasse des entstandenen Produkts betrug 1794 g/mol und wies eine OH-Funktionalität von 8 auf. Die Ausbeute betrug 95 %.

1e) Herstellung der zweiten Generation des dendrimeren Polyurethans (NCO-funktionell)

0,8 Mol 2,4-TDI, gelöst in 150 ml THF, wurden vorgelegt und bei 20 °C 0,5 Mol des Produkts nach Beispiel 1d),

EP 1 026 185 A1

gelöst in 50 ml NMP, innerhalb von einer Stunde zugetropft. Man ließ 3 Stunden bei 20 °C nachreagieren und zog danach das THF am Rotationsverdampfer unter Vakuum ab. Der NMP-haltige Rückstand wurde mit 200 ml Dimethylether versetzt, verrieben und die überstehende Lösung dekantiert. Anschließend wurde dieser Vorgang mit 200 ml heißem Toluol wiederholt, der Feststoff abgesaugt und bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsprodukt hatte eine NCO-Funktionalität von 8 und wies folgende Parameter auf:

Ausbeute:	78%
Erweichungspunkt:	75 °C
NCO-Gehalt:	10,5 Gew.-%
Molmasse:	3187,3 g/mol

Beispiel 2 - Herstellung eines hochverzweigten Polyurethans (Hydroxyfunktional)

[0033] Ein Mol IPDI wurde in 300 ml trockenem THF gelöst und auf 10 °C abgekühlt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur innerhalb von 30 Minuten 1 Mol Diethanolamin, gelöst in 100 ml THF, zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten bei 10 °C gerührt, danach die Reaktionsmischung auf 65 °C erwärmt und 100 ppm Dibutylzinndilaurat zugegeben. Es wurde bei 65 °C gerührt, bis nach ca. 90 Minuten eine Eintrübung, hervorgerufen durch das entstandene Polymer, sichtbar wurde. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von 0.1 Mol Diethanolamin, gelöst in THF, abgebrochen. Das entstandene hochverzweigte Polyurethan wies nach Entfernung des Lösemittels folgende Parameter auf:

Hydroxylzahl: 250 mg KOH/g

GPC-Analytik (PMMA-Eichung)

[0034]

Molgewicht M_w : 258000
Molgewicht M_n : 5600

Beispiel 3 - Herstellung eines hochverzweigten Polyurethans (Hydroxyfunktional)

[0035] 1 Mol Diethanolamin wurde in 300 ml trockenem THF gelöst und auf 10 °C abgekühlt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur innerhalb von 30 Minuten 1 Mol IPDI, gelöst in 100 ml THF, zugegeben. Unmittelbar nach Beginn der Dosierung trübte sich die Lösung ein, und es entstand eine Suspension. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten bei 10 °C gerührt, danach die Reaktionsmischung auf 65 °C erwärmt und 100 ppm Dibutylzinndilaurat zugesetzt. Danach wurde die Lösung klar. Die Lösung wurde bei 65 °C gerührt bis nach etwa 90 Minuten eine Eintrübung, hervorgerufen durch das entstandene Polymer, sichtbar wurde. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 0.1 Mol Diethanolamin, gelöst in THF, abgebrochen. Das entstandene hochverzweigte Polyurethan wies nach Entfernung des Lösemittels folgende Parameter auf:

Hydroxylzahl: 280 mg KOH/g

GPC-Analytik (PMMA-Eichung)

[0036]

Molgewicht M_w : 147000
Molgewicht M_n : 5300

Beispiel 4 - Herstellung eines hochverzweigten Polyurethans (Hydroxyfunktional)

[0037] 1 Mol 2,4-TDI wurde in 300 ml trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur innerhalb von 30 Minuten 1 Mol Ethanolpropanolamin, gelöst in 100 ml THF, zugegeben. Nach be-

deter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 23°C erwärmt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion durch die Zugabe von 0.1 Mol Ethanolpropanolamin, gelöst in THF, abgebrochen. Das entstandene hochverzweigte Polyurethan wies nach Entfernung des Lösemittels folgende Parameter auf:

Hydroxylzahl: 290 mgKOH/g

GPC-Analytik (PMMA-Eichung)

[0038]

Molgewicht M_w : 8600

Molgewicht M_n : 3600

Beispiel 5 - Herstellung eines hochverzweigten Polyurethans (NCO-funktionell)

[0039] 1 Mol Glycerin wurde in 300 ml trockenem DMF gelöst und die Lösung auf -10 °C abgekühlt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur innerhalb von 30 Minuten 2 Mol 2, 4-TDI, gelöst in 300 ml DMF, zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 23°C erwärmt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion durch die Zugabe von 0.1 Mol 2, 4-TDI, gelöst in DMF, abgebrochen. Das entstandene hochverzweigte Polyurethan wies nach Entfernung des Lösemittels folgende Parameter auf:

NCO-Gehalt: 13.4 Gew.%

GPC-Analytik (PMMA-Eichung)

[0040]

Molgewicht M_w : 7300

Molgewicht M_n : 2600

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dendrimeren oder hochverzweigten Polyurethanen durch Umsetzung von Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reaktionspartner funktionelle Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität aufweist und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß bei jedem Reaktionsschritt jeweils nur bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren.
2. Verfahren zur Herstellung von dendrimeren Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man an die funktionellen Gruppen eines mehrfunktionellen Moleküls mit mindestens zwei Isocyanatgruppen oder mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen je ein Molekül mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen oder mit mindestens zwei Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität anlagert, an die freien reaktiven Gruppen des entstandenen Moleküls wiederum je ein Molekül mit mindestens zwei mit den freien reaktiven Gruppen reaktive Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität anlagert, und so fort, bis die erwünschte Molekularmasse erreicht ist oder die weitere Anlagerung aus sterischen Gründen nicht mehr möglich ist.
3. Verfahren zur Herstellung von dendrimeren oder hochverzweigten Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend 2, 4-Toluyldiisocyanat, 2, 6-Toluyldiisocyanat, 2, 4-Diphenylmethandiisocyanat, Triisocyanatotoluol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1, 5-Naphthylendiisocyanat, Tolidindiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Butyl-2-ethyl-pentamethylen-diisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 4-Methylcyclohexan-1, 3-diisocyanat, 2,4'-Methylen-bis(cyclohexyl)diisocyanat oder aus deren Mischungen.
4. Verfahren zur Herstellung von dendrimeren oder hochverzweigten Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen Verbindungen mit mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Hydroxylgruppe oder mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Mercaptogruppe oder mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Aminogruppe im Molekül sind.

5. Verfahren zur Herstellung von hochverzweigten Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mol eines Isocyanats mit einem Mol einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen unterschiedlicher Reaktivität umgesetzt wird und die entstandene Verbindung, die sowohl freie Isocyanatgruppen als auch freie mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen enthält, intermolekular zu einem hochverzweigten Polyurethan reagiert.
6. Verfahren zur Herstellung von hochverzweigten Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mol eines Diisocyanats mit einem Mol einer tetrafunktionellen, mit Isocyanat reaktiven Verbindung umgesetzt wird und die entstandene Verbindung, die sowohl freie Isocyanatgruppen als auch freie mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält, intermolekular zu einem hochverzweigten Polyurethan reagiert.
7. Verfahren zur Herstellung von hochverzweigten Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Mol eines Diisocyanats mit einem Mol einer trifunktionellen Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität umgesetzt werden, und die entstandene Verbindung, die sowohl freie Isocyanatgruppen als auch freie mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen enthält, intermolekular zu einem hochverzweigten Polyurethan reagiert.
8. Dendrimere Polyurethane, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
9. Hochverzweigte Polyurethane, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
10. Verwendung der dendrimeren oder hochverzweigten Polyurethane nach Anspruch 1 - 9 als Komponente zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren.
11. Verwendung der dendrimeren oder hochverzweigten Polyurethane nach Anspruch 1 bis 9 als Phasenvermittler, Rheologiehilfsmittel, Thixotropiermittel, Nukleierungsreagenzien oder als Wirkstoff- oder Katalysatorträger.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 1039

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 98 52995 A (DSM) 26. November 1998 (1998-11-26) * Seite 2, Zeile 9 - Seite 13, Zeile 21; Ansprüche 1-5; Beispiel 2 *	1-5	C08G18/00 C08G18/32 C08G83/00
A	US 5 516 854 A (WARDLE ET AL) 14. Mai 1996 (1996-05-14) * Spalte 3, Zeile 63 - Spalte 10, Zeile 6 *	1	
A	DE 195 24 045 A (BASF) 2. Januar 1997 (1997-01-02) * Seite 2, Zeile 64 - Seite 6, Zeile 47 *	1	
D	& WO 97 02304 A		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25. April 2000	
		Prüfer Bourgonje, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur</p>			
<p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung eingeführtes Dokument L: aus anderen Gründen eingeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1508 (01.02.1999)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 10 1039

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obigen genannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-04-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9852995 A	26-11-1998	NL 1006097 C	25-11-1998
		AU 7676698 A	11-12-1998
US 5516854 A	14-05-1996	CA 2048922 A	25-10-1996
		DE 4129147 A	27-03-1997
		AU 8564591 A	19-10-1995
DE 19524045 A	02-01-1997	AT 189237 T	15-02-2000
		DE 59604311 D	02-03-2000
		WO 9702304 A	23-01-1997
		EP 0836626 A	22-04-1998
		JP 11508630 T	27-07-1999
		US 5981684 A	09-11-1999

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82